DESALTING METHOD FOR ORGANIC SUBSTANCES

Patent Number:

JP63116708

Publication date:

1988-05-21

Inventor(s):

YAMAMOTO TAKAHISA: others: 02

Applicant(s):

TOKUYAMA SODA CO LTD

Requested Patent:

JP63116708

Application Number: JP19860260722 19861104

Priority Number(s):

IPC Classification:

B01D13/02

EC Classification:

Equivalents:

JP2011890C, JP7049098B

Abstract

PURPOSE:To separate salts contained in organic substances very efficiently with minimized leakage of organic substances by utilizing an electrodialysis tank consisting of anion exchange membranes and cation exchange membranes having a specific diffusion constant to salt water solution disposed alternately. CONSTITUTION: A radical polymerization initiator is added to a viscous mixture of, for instance, vinylpyridine and a cross linking agent with styrene-butadiene rubber added, which is on a cloth of polyvinyl chloride, the after being heat polymerized to form a membrane-like material, an anion exchange membrane with a diffusion constant of 1X10<-6>-5X10<-6>cm/sec to 4-normal salt water solution at the temperature of 25 deg.C is provided by alkylate treating with methyl iodide and n-hexane or the like method. In a desalting chamber of an electrodialysis tank constituted with said anion exchange membranes and well known cation are disposed alternately through a chamber frame between anode and cathodes, water solution containing saccharose and salt is fed to desalt organic substances containing salts.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

63-116708

(43)Date of publication of application: 21.05.1988

(51)Int.CI.

B01D 13/02

(21)Application number: **61-260722**

(71)Applicant: TOKUYAMA SODA CO LTD

(22) Date of filing:

04.11.1986

(72)Inventor: YAMAMOTO TAKAHISA

HIRAYAMA HIROKI

MATSUNAGA YOSHINORI

(54) DESALTING METHOD FOR ORGANIC SUBSTANCES

(57) Abstract:

PURPOSE: To separate salts contained in organic substances very efficiently with minimized leakage of organic substances by utilizing an electrodialysis tank consisting of anion exchange membranes and cation exchange membranes having a specific diffusion constant to salt water solution disposed alternately.

CONSTITUTION: A radical polymerization initiator is added to a viscous mixture of, for instance, vinylpyridine and a cross linking agent with styrene-butadiene rubber added, which is on a cloth of polyvinyl chloride, the after being heat polymerized to form a membrane-like material, an anion exchange membrane with a diffusion constant of 1×10-6W5×10-6cm/sec to 4-normal salt water solution at the temperature of 25°C is provided by alkylate treating with methyl iodide and n-hexane or the like method. In a desalting chamber of an electrodialysis tank constituted with said anion exchange membranes and well known cation are disposed alternately through a chamber frame between anode and cathodes, water solution containing saccharose and salt is fed to desalt organic substances containing salts.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑩日本国特許庁(JP)

⑩特許出願公開

⑩公開特許公報(A)

昭63 - 116708

(i)Int Cl. 4

識別記号

庁内整理番号

匈公開 昭和63年(1988) 5月21日

B 01 D 13/02

1 0 1

A = 6953 - 4D

D - 6953 - 4D

審査請求 未請求 発明の数 1 (全1頁)

69発明の名称 有機物の脱塩方法

> の特 昭61-260722

22H E 昭61(1986)11月4日

②発 明 者 宜 契 山口県徳山市大字徳山8229-2

②発 明 者 平 Ш

浩 喜 山口県徳山市花島町7-3

②発 明 松 永 莽 則 山口県下松市大字生野屋706-3

の出 徳山曹達株式会社 匑

Ш

本

山口県徳山市御影町1番1号

1. 発明の名称

有機物の脱塩方法

- 2. 特許請求の範囲
 - (1) 単個間に段イオン交換膜と関イオン交換膜 とを交互に配列して構成した電気透析槽にお いて、塩類を含む有機物を電気透析して脱塩 するにあたり、温度25℃で4規定の食塩水 裕液に対する拡散定数が1×10-5~5× 10-5センチメートル/秒である路イオン交 換膜を用いることを特徴とする有根物の脱塩 方法
- 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は有機物の脱塩方法に関する。詳し くは、食塩水溶液に対して特定の拡散定数を 有するほイオン交換膜と陽イオン交換膜とを 配して構成した世気造析排化おいて、有機物 中に含まれる塩類を放有微物の構造を弦めて

少なくかつ効率よく分離(除去)するための 簡便な脱塩方法を提供するものである。

(従来技術及びその問題点)

一般に食品、医薬品、及果などの分野にお ける有機物の合成工程では、塩類などを脚生 する場合が多い。また、精液、果内のエキス 液などの有機物にも可成りの塩類(灰分)が 含まれている。かかる有機物に含まれる塩類 を分離する手段として、例えば晶析分離法や イオン交換側脂あるいはイオン交換膜を用い る方法が提案されている。このうち、イオン 交換膜を用いる方法は良・陽の電極間に傷ィ オン交換膜と陰イオン交換線とを交互に配し て、脱塩室及び減縮室を構成してなる質気透 析権において実施される。すなわち、イオン 交換膜電気透析槽の脱塩室に塩類を含む有機 物の溶液を、また過糖室に電解質を含む液、 例えば希離食塩水を流通させながら両極間に 直流電圧を印加することによつて、設有機物 の帮放中に存在する塩類(灰分)がイオンと

してイオン交換膜を透過して誤解解に移行し 税塩処理される。

このようなイオン交換膜電気透析機におい て有機物に含まれる塩類を脱塩する方法は有 効であるが、同時に該有機物が確視し弱くて 損失すること、該有機物による腱の再染によ り根拠圧が上昇すること、またそれに伴う紋 有機物の成分が変質することや膜の洗浄回数 が増加することなどの問題がある。特に、例 えばイオン交換膜電気透析機の脱塩室と過離 盆における有機物の設度登に超因して、該有 機物が腹を通して拡散する等による構造は一 般に数~数十%と大きく、付加価値の高い有 機物の場合にはその損失が多大になる。これ ら有機物の備機を防止する対策として、イオ ン交換膜電気透析情における脱塩室より過糖 盆の圧力を高くする方法が一般に行われてい るが、完全とは言い難い。従つて、有機物の 損失をできる限り減少させるためには、イオ ン交換膜電気透析構において脱塩された設績

强度 2 5 ℃で 4 規定の食塩水溶液に対する拡 放定数が 1 × 1 0⁻⁶ ~ 5 × 1 0⁻⁶ センチメー トル/秒である陰イオン交換膜を用いること を特徴とする有機物の脱塩方法である。なお 本発明において特定した 4 規定(N)の食塩 (Na C ℓ)水溶液(2 5 ℃)に対する険イオ ン交換膜の鉱散定数(D / 8)は、次式によ つて求めたものである。

 $D / \delta = Q / \triangle C \cdot A \cdot t$

D:拡致係数(cni/sec)

8: 膜厚(cm)

Q:拡散燈(eq)

△C:沒度整(eq/cd)

A: 版面铁(cd)

t:选折時間(sec)

本発明の電気遺析に供される塩類を含む有 機物としては、一般に食塩など無機塩類を含 む例えば果糖、エどう糖、底糖、グルコース。 フラクトース、マルトース、キショース、サ ツカロース、ラフィノース、及びその他のオ 室の液を再び終り返し、脱塩処理に供して耐 改した有機物を回収する方法が考えられる。 しかしながら、このようにイオン交換級電気 透析部において繰り返し脱塩処理に供して有 機物を回収する方法では、数偏費及びランニ ングコストの面で極めて不経済であり契用的 でない。

(問題点を解決するための手段)

本発明者らは上記の問題点に鑑み鋭意研究の結果、食塩水溶液に対して特定した拡散定数を有する陰イオン交換膜と一般の勝イオン交換膜を配して構成したイオン交換膜電気透析が得を用いて、塩類を含む有機物を電気透析することにより、酸有機物の偏微が極めて少なくかつ効率よく脱塩できることを見い出し本発明を提案するに至つた。

すなわち、本発明によれば、電極間に除イオン交換膜と陽イオン交換膜とを交互に配列して構成した電気透析槽において、塩類を含む有機物を電気透析して脱塩するにあたり、

リゴ類などの雑放、糖密及び純糖密、メタノ ール、エタノール、プロパノール、グリセリ ンなどのアルコール料、グリコール酸、グル コン酸などの有機酸またはその塩。グルタミ ンは、グリシン酸などのアミノ做またはその 塩、ビタミン類、権エキスなどの果肉、魚貝 類などのエキス類。その他オリゴペプチド。 抗生物質、補酵業、アミン類などの食品添加 物,医巢品、香料、生化学物質、一般化成品 として知られている低分子化合物。でんぷん 等の高分子多塘類、各種タンパク質、核酸、 **酵素などの天然高分子、あるいはポリピニル** アルコール、ポリエチレングリコール、ポリ ピニルピロリドンなどの水溶性の合成局分子 等。である。このような有限初中に含まれる塩 類温度は、一般に1~50%程度である。

本発明は、上記した知き塩菓を含む有機物を除イオン交換膜とあイオン交換膜とを配して構成した電気送折槽において脱塩処理するにあたり、該降イオン交換膜として 4N-NaC4

(6)

∫のそれ目体電気運輸可能は液体及び有機切水溶液 【など運輸可能は溶液

水昭版(25℃)に対する拡放定数が1× 10⁻⁵~5×10⁻⁵ cm/sec、好ましくは1× 10-6~3×10-5 cm/sec である除イオン交 **換膜を用いることが極めて重要である。すな** わち、本発明に用いる陰イオン交換膜として は、4N-NaCe 水裕液(25℃)に対する 拡設定数が1×10⁻⁸ ~ 5×10⁻⁵ cm/secの **降イオン交換版であれば存れ制限されないが** さらに 0.5 N - N a C と 水溶液 (2 5 C) 中 における促気抵抗が 0.05~1.5Ωcmi、特に 0.1~0.9Ωcmである除イオン交換膜は有機 めの脱塩効率を向上させるために好ましい。 たお、上記した 4 N - NaCA 水路液 (2 5 で) に対する拡散定数が 1 × 1 0⁻⁵ cm/sccよ り小さい強イオン交換膜を用いた場合には、 有极物による謎の汚染により措置圧の急激な 上昇、またそれに伴う有根的の成分が変質な とを生じるために好ましくなく、逆に拡散定 数が 5 × 1 0⁻⁵ cm / sec より大きい陰イオン交 換膜を用いた場合は、有機物の隔機(リーク

)が大きく脱塩効率が低下するため好ましく ない。

このような本発明に用いられる特定した段イオン交換膜は、一般にハロアルキルスチレンや特にビェルビリジン類を主成分とした膜が好適であり、公知の製造方法により特に制限なく得ることができる。その代表的な製造方法を例示すると、

- (i) ハロアルキルスチレン類モノマー、架橋 剤、微粉末状の熱可置性高分子物質及びラ シカル重合開始剤からなるペースト状混合 物を布状物などの基材に強布し、次いで加 熱重合して腹状物としたのち、例えばトリ メチルアミン、トリエチルアミン等と反応 させる方法。
- (2) ビニルビリジン類モノマーと架橋剤にスチレンープタジェンゴム等を加えて粘調したものにラジカル重合開始剤を加え、ポリ塩化ビニル等の布に強布し、次いで加熱重合し駆状的としたのちに、例えばョウ化メ

チル、n ーヘキサン等のアルキルハライド 液によつてアルキル化処理する方法。

- (3) ハロアルギルスチレン類モノマーと架橋 剤並びにスチレン等の共直合モノマー類を 主成分として合成した高分子膜状物にアル キルアミンを反応させて、更にアルギルハ ライドで処理する方法。
- (4) ポリ塩化ピニルの微粉末をジメチルアミンと加熱してポリ塩化ピニルと3級アミンを反応させたのち、加熱膜状に成型する方法。

等が採用される。上記したハロアルキルスチレン類モノマーとしては、例えばクロルメチルスチレン,クロルメチルビニルナフタレン、ブロモメチルスチレン等の芳香族ビニルモノマーなどである。架橋剤としては、例えばジビニルベンセン類,トリビニルシクロヘキサン類,エチレングリコールジメタクリレート類、ジビニルナフタレン類,ジピニルトルエン類,ブロビレングライコールのジメタクリ

レート類、エチレングリコールジアクリレー ト類、ピスピニルフエニルアルキレン類など である。また補強材としての微粉末状の熱可 **塑性高分子物質としては、例えばポリエチン** ン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、アク リロニトリル一塩化ピニル共益合体、塩化ビ ニルー塩化ビニリデン共産合体、NBR、S BR、ポリプタジェンなど可溶性・分放性の 公知の本分子化合物である。政合開始剤とし ては、例えばペンソイルパーオキサイド,ア ソピスインプチャニトリル、ジクミルバーオ キサイド、カヤブチルC.D、パープチルLt とである。苗材としては、無後質、有機質を 問わず、例えば硝子級維、チビロン、テトロ ン、サラン、ナイロン、ポンネル(以上、商 品名)、ポリエチレン、ポリプロピレンなど の公知の不顧布、顧布等である。ビニルビリ ジン類モノマーとしては、例えば4ピニルビ リジン、2ピニルピリジン、2メチル5ピニ ルピリシン、2ピニル5エチルピリジン、4

プテニルビリジン、1-ブテニルペンテニルビリジンなどである。共産合モノマー類としては、スチレンのほかに例えばビニルトルエン、アクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類、アクリロニトリル類、フクリロニトリル類、クロルメチルスチレン類等である。

本発明の特定した拡散定数を有する簡イオン交換級の與性質は、特に架構剤の配合量及び主モノマーの種類と密接に関連するが飲まれ、飲み機剤の配合量としては、重合モノマー全量の1~20%が好達で、特に好ましくは2~8%である。なお、主モしいのけましくは2~8%である。なおは、主モしいのは、4ビニルビリジンーグにステレン、2メチル5ビニルマン・2メチル5ビニルマン・2メチル5ビニルベンゼン等である。

他方、本発明の陽イオン交換膜としては、

かかる電気透析において、電気透析物に印加する選圧、電流密度及び処理時間は除去すべき塩類の過度により適宜過定される。

(作用及び効果)

以上に説明したように、本発明の脱塩方法

公知の過イオン交換製が特に制限なく用いられる。

本発明の上記した電気透析褶を用いて有機 物中の塩類を除去する方法は、電気透析褶の 脱塩量に前記した有機物を、設盤量に水また は電解質器被をそれぞれ供給し、さらに除・

によれば、塩類を含む有機物を調イオン交換 膜と特定した拡散定数を有する陰イオン交換 膜を超合せ構成した電気透析機に供給すると いう随便な方法で、有機物の調液を匿ができ なくかつ塩類を効率よく除去することができ ない、必ずしも明らかでないが、本発明で用い る陰イオン交換腺が、その将異な構造にでしまれ ながするのであり、その特性が有機物の脱塩にお いて低めて有効に作用しているものと推奨さ れる。

(実 施 例)

以下、本発明を具体的に説明するための決 施例を示すが、本発明はこれらの実施例に特 に限定されるものでない。

央路例及び比較例において用いる線イオン 交換線の電気抵抗は、0.5 N - Na C 2 水溶 液中(25 ℃)、1000サイクルACで側 定したものである。烙イオン交換線の拡放定

夹施资 1

4 ビェルピリジン1 0 0 部 , ビスピニルフェニルエタン 5 部 , 散粉末ポリ塩化ビニル12 部及びアソイソブチロニトリル 4 部からなるペースト状温合物をポリ塩化ビニル製の平線

ビニルフエニルエタン8部、アクリロニトリルブタシエンゴム5部及びペンソイルパーオキサイド3部からなるペースト状混合物をポリ塩化ビニル製の布に塗布して、両面をポリエステル製のシートでおおい、50℃で2時間、80℃で3時間加熱重合して高分子旋状物を得た。以下、実施例1と同様の処理を行ない、本発明に用いる除イオン交換膜を得た。得られた除イオン交換膜について、実施例1と同じ条件で測定した結果を第1表に示す。実施例3

クロルメチルスチレン100部、ビスビニルフェニルエタン5部、酸粉末ポリ塩化ビニル12部及びベンゾイルパーオヤサイド4部からなるベースト状温合物をポリ塩化ビニル型の平縁布に強布し、両面をポパール型のツートでおおい、70℃で4時間、80℃で4時間直合して高分子級状物を得た。この膜状物をトリノチルアミンとアセトンの温合層液化30℃で3日間浸液放催した。次いで、取

布に歯布し、両面をポリエステル製のシートでおおい、70℃で5時間重合して高分子膜状物を得た。この膜状物をヨウ化メチルとローヘキサン部液中に30℃で3日間浸渍放置した。次いで、取り出してローヘキサン中で充分に洗浄して、更にメタノールで洗浄した。その後、1須定塩酸と0.5 規定失塩水でコンテイショニングし、本発明に用いる強イオン交換膜を得た。

得られた強イオン交換膜について、電気抵抗及び拡散定数を測定した。また、有機化合物の脱塩は、サッカロース 1 mot / と、食塩0.3 mot / と及びドデシルペンセンスルホン酸ソーダ0.1 mot / とを含む水溶液を脱塩室に供給し、25℃で電流密度1~2 A / d m にて電気透析した。この場合における脱塩率・サッカロースのリーク率及び有機汚染度(電圧上昇率)を測定した結果を第1表に示す。

実施例 2

2メチル5ピニルビリジン100部、ピス

り出して塩酸に浸渍し、その後充分に水洗し て本発明に用いる終イオン交換膜を得た。

以下、突縮例1と同じ条件で測定した結果 を第1度に示す。

比較例 1

架橋剤を納度が約55%のジピニルベンゼンに変え、またその添加量を重合モノマー全量のそれぞれ30%及び40%と2種類に変えた他は、実施例1の作成方法に準じて険イオン交換膜を提膜した。

得られた陰イオン交換版について、災施例 1と同じ条件で偶定した結果を第1表に示す。

比較例 2

実施例1の組成に、可望剂としてジオクチルフタレートをそれぞれ度合モノマー全量の10%及び20%加えた他は、突応例1と同様な作成方法に単じて2種類の除イオン交換版を製験した。更にこの政を有機溶媒中に侵減した。

得られた餡イオン交換膜について、実施別

1 と同じ条件で測定した結果を第 1 数化示す。 比較例 3

市版の除イオン交換版ネオセプタAM-1 (商品名、徳山曹遠(株)社製,拡散定数: 4 ×10⁻⁶cm/scc)について、実施例1と同じ 条件で測定した結果を第1表に示す。

第 1 表

	旗抵抗	食塩系での	2 d m 包 気 透 析		
	 		リーク 準 (%)	脱塩率 (%)	電圧上昇率 (倍)
奥施例-1	0. 5	2 × 1 0 ⁻⁵	4	8 7	1. 0
~ - 2	0. 6	3 × 1 0 ^{- 5}	5	8 5	1. 0
" — 3	0. 9	1.1 × 1 0 -5	3	8 9	1. 1
比較例-1					
(ジビニルベンセン30%)	. 1.2	5 × 1 0 ⁻⁶	6	8 2	電圧上昇が 激しく 5 分
(~ 40%)	1. 7	1 < 1 0 - 6	4	8 4	後通電中断
比較例一 2					
(ジオクチルフタレート10%)	0. 4	7 × 1 0 ⁻⁵	2 1	6 0	1. 0
(~ 20%)	0. 2	9 × 1 0 ^{- 5}	2 7	5 2	1. 0
比較例— 3	1. 3	4 × 1 0 ⁻⁶	6	8 2	延圧上昇が 敬しく5分 後通知中断

特開昭63-116708 (ア)

災施例 4

グルコン酸塩を含有するDーリポース反応被3.0 とを、TS-210型電気透析接近(他11 可速(件)社製)を用いて電気透析した。組込んだイオン交換膜は、突施例1と同様なたイオン交換膜と陽イオン交換膜として商品名ネオセプクCM-1(徳山普達(株)社製)10対、有効膜面積2.0 dml/ 女であつた。電極液としては3%NagSO4水溶液、過縮液としては1%NaCL 水溶液を用い、脱塩室にはリポース反応液を失々循環し、電気透析処理し、第2級に示す結果を得た。

新 2 表

		透析网始	透析終了
	世 冼	4. 8 5 A	0. 3 1 A
	HE E	15 V	10 V
	但 度	1 6. 5 ℃	29℃
	选折時間	_	100分
	電導度	1 2.5 ms /cm	0.30 ms / car
被	РН	2. 7 5	4. 5 5
組	C a	1730 ррт	13 ррт
成	拋	61.98/2	65.18/2
	グルコン酸	3.2 58/1	0.68/L

不認的なCa に代表させると、99%の不 、 他物験去ができ、有効分のロス率は5.5%で あつた。

特許出顧人

德山雪滋株式会社

手統補正禁

昭和61年11月 14日

特許庁長官 黒田 明雄殿

- 1. 事件の表示 6 / 26072 C 昭和61年11月4日提出の特許額
- 2. 発明の名称 有機物の脱塩方法
- 3.新正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 山口県徳山市御影町1番1号

名 称 (318)德山哲建株式会社

代表者 尾上 旗 街

4. 補正の対象

明細書の「堯明の詳細な説明」の間

- 5. 雑正の内容
- (1)明期世第20頁の第1表中、比較例-1に 示す股塩率「82」を「42」に、「84」 を「44」に、また比較例-3に示す股塩率 「82」を「42」にそれぞれ訂正する。

